

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-042831

(43)Date of publication of application : 08.02.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

B32B 27/00

B32B 27/36

(21)Application number : 2000-221862

(71)Applicant : MITSUBISHI POLYESTER FILM
COPP

(22)Date of filing : 24.07.2000

(72)Inventor : IZAKI KIMIHIRO

(54) MOLD RELEASING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mold releasing film capable of molding a green sheet contributing to high power of a fuel cell.

SOLUTION: This mold releasing film is used for molding the green sheet used as a solid electrolyte for the fuel cell. This mold releasing film is characterized in forming its one face of a polyester film having a mold releasing layer and satisfying the following expression (1). $1.01 \leq S_a/S_m \leq 1.15 \dots (1)$ (In the expression, S_a/S_m is a ratio of the surface area (S_a) of the mold releasing face to a film projected area (S_m) of the mold releasing film).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-42831
(P2002-42831A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ターコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	K 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	L 5 H 0 2 6
27/36		27/36	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2000-221862(P2000-221862)	(71)出願人 000108856 三菱化学ポリエステルフィルム株式会社 東京都港区芝四丁目2番3号
(22)出願日	平成12年7月24日(2000.7.24)	(72)発明者 井崎 公裕 滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 三 菱化学ポリエステルフィルム株式会社中央 研究所内 Fターム(参考) 4F100 AK41B AK42 AK52A AR00A BA02 EH46Z GB90 JB12A JK06A JL14A 5H026 AA06 BB02 CX04 EE18 HH02

(54)【発明の名称】 離型フィルム

(57)【要約】

【課題】 燃料電池の高出力化に寄与するグリーンシートを成形することのできる離型フィルムを提供する。

【解決手段】 燃料電池の固体電解質として用いられるグリーンシートを成形するために使用される離型フィルムであって、片面に離型層を有するポリエステルフィルムからなり、下記式(1)を満足することを特徴とする離型フィルム。

$1.01 \leq S_a / S_m \leq 1.15 \cdots (1)$
(上記式中、 S_a / S_m は、離型フィルムのフィルム投影面積(S_m)に対する離型面の表面積(S_a)の比率を表す)

(2) 開2002-42831 (P2002-42831A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池の固体電解質として用いられるグリーンシートを成形するために使用される離型フィルムであって、片面に離型層を有するポリエステルフィルムからなり、下記式(1)を満足することを特徴とする離型フィルム。

$$1.01 \leq Sa/Sm \leq 1.15 \quad \cdots (1)$$

(上記式中、 Sa/Sm は、離型フィルムのフィルム投影面積(Sm)に対する離型面の表面積(Sa)の比率を表す)

【請求項2】 離型層が硬化型シリコン樹脂を含有することを特徴とする請求項1記載の離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は離型フィルムに関するものであり、詳しくは燃料電池の固体電解質(以下、SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)と略記する場合がある)として用いられるグリーンシートを成形するために使用される離型フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリエステルフィルムを基材とする離型フィルムがグリーンシート成形用、例えばセラミック積層コンデンサー、セラミック基板等の各種セラミックの離型用途において使用されている。

【0003】また、近年、グリーンシート成形を経て固体電解質型燃料電池に使用する固体電解質を製造するプロセスも検討されている。固体電解質型燃料電池(SOFC)の原理は水素と空気中の酸素を供給し反応させることで発電するタイプの燃料電池であり、クリーンなエネルギー系として注目を浴びている。

【0004】なお、固体電解質は、イオン伝導性を有するセラミック粒子(例えば、ジルコニア系粒子等)およびバインダー、添加剤等から構成されるセラミックスラリーを塗布、シート成形することにより得られる。

【0005】固体電解質の製造においては、燃料電池の高出力化を図ることを目的として、グリーンシート表面の比表面積をより大きくすることが求められており、そのようなグリーンシートを成形可能な離型フィルムが必要とされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みなされたものであって、その解決課題は、燃料電池の高出力化に寄与するグリーンシートを成形することのできる離型フィルムを提供することにある。

【0007】

【発明を解決するための手段】本発明者は、上記実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構成からなる離型フィルムを用いれば、上述の課題を容易に解決できることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、燃料電池の固

体電解質として用いられるグリーンシートを成形するために使用される離型フィルムであって、少なくとも片面に離型層を有するポリエステルフィルムからなり、下記式(1)を満足することを特徴とする離型フィルムに存する。

【0009】

$$1.01 \leq Sa/Sm \leq 1.15 \quad \cdots (1)$$

(上記式中、 Sa/Sm は、離型フィルムのフィルム投影面積(Sm)に対する離型面の表面積(Sa)の比率を表す)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】本発明のポリエステルフィルムに使用する原料ポリエステルは、ホモポリエステルであっても共重合ポリエステルであってもよい。

【0012】ホモポリエステルを用いる場合、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものが好ましい。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート(PEN)等が例示される。

【0013】一方、共重合ポリエステルを用いる場合は、30モル%以下の第三成分を含有する共重合体であることが好ましい。共重合ポリエステルのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸セバシン酸、オキシカルボン酸(例えば、P-オキシ安息香酸など)等の一種または二種以上が挙げられ、グリコール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上が挙げられる。

【0014】いずれにしても本発明でいうポリエステルとは、通常80モル%以上、好ましくは90モル%以上がエチレンテレフタレート単位であるポリエチレンテレフタレート、エチレン-2,6-ナフタレート単位であるポリエチレン-2,6-ナフタレート等であるポリエステルを指す。

【0015】本発明におけるポリエステルフィルム中には、易滑性付与を主たる目的として粒子を配合することが好ましい。

【0016】配合する粒子の種類は、易滑性付与可能な粒子であれば特に限定されるものではなく、具体例としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウ

(3) 開2002-42831 (P2002-42831A)

ム、リン酸マグネシウム、カオリン、酸化アルミニウム、酸化チタン等の粒子が挙げられる。また、特公昭59-5216号公報、特開昭59-217755号公報等に記載されている耐熱性有機粒子を用いてもよい。その他の耐熱性有機粒子の例として、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂、熱硬化性エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。さらにポリエステル製造工程中、触媒等の金属化合物の一部を沈殿、微分散させた析出粒子を用いることもできる。

【0017】一方、使用する粒子の形状に関しても特に限定されるわけではなく、球状、塊状、棒状、扁平状等のいずれを用いてもよい。また、その硬度、比重、色等についても特に制限はない。これら一連の粒子は、必要に応じて2種類以上を併用してもよい。

【0018】使用する粒子の平均粒径は、0.1~5 μ mの範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~5 μ mの範囲である。平均粒径が0.1 μ m未満の場合には、粒子が凝集しやすく、分散性が不十分となる傾向があり、一方、5 μ mを超える場合には、フィルムの表面粗度が粗くなりすぎて、後工程において離型層を設ける場合等に不具合を生じることがある。

【0019】さらにポリエステル中の粒子含有量は、0.01~5重量%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.01~3重量%の範囲である。粒子含有量が0.01重量%未満の場合には、フィルムの易滑性が不十分になる場合があり、一方、5重量%を超えて添加する場合には、フィルムの透明性が不十分になる場合がある。

【0020】ポリエステル中に粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を採用する。例えば、ポリエステルの製造する任意の段階において粒子を添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応を進めてもよい。

【0021】また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

【0022】本発明の離型フィルムを構成するポリエステルの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常9~250 μ m、好ましくは12~188 μ mの範囲である。

【0023】次に、本発明におけるポリエステルの製造例について具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

【0024】すなわち、先に述べたポリエステル原料を使用し、ダイから押し出された熔融シートを冷却ロールで冷却固化して未延伸シートを得る方法が好ましい。

【0025】この場合、シートの平面性を向上させるた

めシートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、静電印加密着法および/または液体塗布密着法が好ましく採用される。

【0026】次に得られた未延伸シートを二軸方向に延伸する。その場合、まず、前記の未延伸シートを一方にロールまたはテンター方式の延伸機により延伸する。延伸温度は、通常70~120℃、好ましくは80~110℃であり、延伸倍率は、通常2.5~7倍、好ましくは3.0~6倍である。次いで、一段目の延伸方向と直交する延伸温度は通常130~170℃であり、延伸倍率は通常3.0~7倍、好ましくは3.5~6倍である。そして、引き続き、180~270℃の温度で緊張下または30%以内の弛緩下で熱処理を行い、二軸配向フィルムを得る。

【0027】上記の延伸においては、一方向の延伸を2段階以上で行う方法を採用することもできる。その場合、最終的に二方向の延伸倍率がそれぞれ上記範囲となるように行うのが好ましい。また、前記の未延伸シートを面積倍率が10~40倍になるように同時二軸延伸を行うことも可能である。さらに、必要に応じて熱処理を行う前または後に再度縦および/または横方向に延伸してもよい。

【0028】上述のポリエステルの延伸工程中にフィルム表面を処理する、いわゆる塗布延伸法（インラインコーティング）を施すことができる。それは以下に限定するものではないが、例えば、逐次二軸延伸においては特に一段目の延伸が終了して、二段目の延伸前にコーティング処理を施すことができる。上述の塗布延伸法にてポリエステルフィルム上に塗布層が設けられる場合には、延伸と同時に塗布が可能になると共に塗布層の厚みを延伸倍率に応じて薄くすることができ、ポリエステルフィルムとして好適なフィルムを製造できる。

【0029】本発明の離型フィルムは、離型面の比表面積（ S_a/S_m ）を特定の範囲内に抑える必要がある。すなわち、本発明の離型フィルムは、下記式（1）を満足する必要がある。

$$\text{【0030】} \quad 1.01 \leq S_a/S_m \leq 1.15 \quad \cdots (1)$$

（上記式中、 S_a/S_m は、離型フィルムのフィルム投影面積（ S_m ）に対する離型面の表面積（ S_a ）の比率を表す）

S_a/S_m 値は、好ましくは1.05~1.15の範囲である。 S_a/S_m 値が1.01未満の場合、当該離型フィルムを用いてグリーンシートを成形、焼成し、固体電解質型燃料電池（SOFC）の固体電解質として使用した場合、得られる固体電解質の比表面積が小さくなるため、取り出せる電流密度が小さく、燃料電池としては不適当となる。一方、 S_a/S_m 値が1.15を超える場合、当該離型フィルムを用いてグリーンシートを成形、焼成すると、得られるシート取り扱い時にシート厚

(4) 開2002-42831 (P2002-42831A)

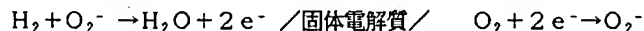
みの薄い箇所に応力が集中し、亀裂が生じやすくなる等の不具合を生じるようになる。

《電極反応》

(正極)

／固体電解質／

(負極)



すなわち、負極で酸素 (O_2) が還元され、生成した酸化イオン (O_2^-) が固体電解質中を拡散し、正極へ到達する。正極では水素 (H_2) が酸化され、かつ拡散してきた酸化イオン (O_2^-) と反応して水を生成する。

【0032】一方、これらの電極反応は金属触媒電極での気体反応 (H_2 および O_2) であり、反応効率を向上させるためには反応点を増やす必要がある (電極の三次元化)。換言すると固体電解質表面の反応点を増加させるに伴い、より大きい電流を燃料電池から取り出すことが可能となり、燃料電池の高出力化が図れるようになる。したがって、固体電解質表面が気体反応の反応点になるので、電解質表面の比表面積がより大きい方が好ましい。

【0033】さらに、本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルム表面の最大高さ (Rmax) は特に限定されるものではないが、1.5～30μm、さらには3～30μmの範囲とするのが好ましい。

【0034】また、本発明における離型フィルムを構成するポリエステルフィルムにおいて、前記最大高さ (Rmax) を有するフィルム表面を形成する手法としては、粒子練り込み法、粒子塗布法、エンボス法、サンドブラスト法、エッチング法、放電加工法等の方法を用いることができる。本発明においては上記の何れの方法を採用してもよく、特に限定されるものではない。

【0035】次に代表的な方法に関して具体的に説明するが、以下の製造例に何ら限定されるものではない。

【0036】粒子練り込み法は、ポリエステルフィルムを製造する過程において、原料配合時に、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、カオリン等の無機微粒子を添加するか、または、ポリエステル中に触媒残渣の析出微粒子を残存させてフィルム表面を粗面化する方法である。

【0037】エンボス法は、目的の凹凸形状を有するエンボスロールとバックアップロールからなる装置を使用し、所定の温度にてエンボス加工を行ってフィルム表面を粗面化する方法である。

【0038】粒子塗布法は粒子と結合剤と溶剤とから調製された適当粘度の塗布液をフィルム表面に塗布して粗面化された表面をフィルムに形成する方法である。粒子としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機微粒子、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの有機粒子が挙げられる。結合剤としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ラジカル

【0031】一般的に固体電解質型燃料電池 (SOFC) の電極反応は以下の反応からなると考えられる。

重合性二重結合を含有する化合物などが挙げられる。塗布装置としては、グラビアコーター、リバースコーター、ワイヤーバーコーター等が挙げられる。なお、塗布液中には、必要に応じ、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、粒子分散安定化樹脂などを添加することができる。

【0039】本発明の離型フィルムを構成する離型層は、離型性を有する材料を含有していれば、特に限定されるものではない。そのような材料の中でも、硬化型シリコン樹脂を用いることにより、離型性が特に良好となるので好ましい。

【0040】硬化型シリコン樹脂を主成分とするタイプでもよいし、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂等の有機樹脂とのグラフト重合等による変性シリコンタイプ等を使用してもよい。

【0041】硬化型シリコン樹脂の種類としては、付加型・縮合型・紫外線硬化型・電子線硬化型・無溶剤型等、何れの硬化反応タイプでも用いることができる。

【0042】硬化型シリコン樹脂の具体例を挙げると、信越化学工業 (株) 製KS-772、KS-774、KS-775、KS-778、KS-779H、KS-856、X-62-2422、X-62-2461、ダウ・コーニング・アジア (株) 製DKQ3-202、DKQ3-203、DKQ3-204、DKQ3-205、DKQ3-210、FSXK-2560、東芝シリコン (株) 製YSR-3022、TPR-6700、TPR-6720、TPR-6721、東レ・ダウ・コーニング (株) 製SD7220、SD7226、SD7229等が挙げられる。

【0043】さらに離型層の剥離性等を調整するために、剥離コントロール剤を併用してもよい。

【0044】本発明の離型フィルムを構成する離型層の塗布量 (Si) は、0.01～5 (g/m²)、さらには0.01～2 (g/m²)、特に0.01～1 (g/m²) の範囲が好ましい。離型層の塗布量が0.01 (g/m²) 未満の場合、塗工性の面より安定性に欠け、均一な塗膜を得るのが困難な場合がある。一方、塗工量が5 g/m²を超える場合、離型層自体の塗膜密着性、硬化性等が低下する場合がある。

【0045】本発明において、ポリエステルフィルムに離型層を設ける方法として、リバースロールコート、グラビアコート、バーコート等、従来公知の塗工方式を用いることができる。

【0046】本発明における離型フィルムに関して、離型層が設けられていない面に、接着層、帯電防止層等の塗布層を設けてもよく、また、ポリエステルフィルムに

(5) 開2002-42831 (P2002-42831A)

はコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

【0047】さらにポリエステルフィルムには前述の塗布延伸法（インラインコーティング法）により予め、接着層、帯電防止層等の塗布層が設けられていてもよい。

【0048】本発明の離型フィルムの剥離力は、成形後のグリーンシートに対する剥離性の観点から、400 (mN/cm)、さらには200 (mN/cm) 以下であることが好ましい。当該範囲が400 (mN/cm) を超える場合、グリーンシート剥離時にシートが破断する等の不具合を生じる場合がある。

【0049】本発明の離型フィルムの残留接着率は80%以上が好ましい。さらに好ましくは85%以上が良い。残留接着率が80%未満の場合、離型フィルムの離型面と接する相手方グリーンシート表面へのシリコン移行が多くなり、当該グリーンシートをSOFC用として使用した場合、正常な電極反応を阻害することが懸念される。

【0050】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、本発明で用いた測定法は次のとおりである。

(1) ポリエステルの固有粘度の測定

サンプル1gを精秤し、フェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlを加えて溶解させ、30℃で測定した。

(2) 平均粒径(d_{50} : μm)の測定

遠心沈降式粒度分布測定装置(株式会社島津製作所社製SA-CP3型)を使用して測定した等価球形分布における積算(重量基準)50%の値を平均粒径とした。

(3) ポリエステルフィルムの最大高さ(R_{max})の測定

(株)小坂研究所製 表面粗さ測定機(SE-3F)によって得られた断面曲線から、基準長さ(2.5mm)だけ抜き取った部分(以下、抜き取り部分という)の平均線に平行な2直線で抜き取り部分を挟んだ時、この2直線の間隔を断面曲線の縦倍率の方向に測定してその値をマイクロメートル(μm)単位で表したものを抜き取り部分の最大高さとした。最大高さは、試料フィルム表面から10本の断面曲線を求め、これらの断面曲線から求めた抜き取り部分の最大高さの平均値で表した。なお、この時使用した触針の半径は2.0 μm とし、荷重は30mg、カットオフ値は0.08mmとした。

(4) 離型フィルムのフィルム投影面積(S_m)に対するフィルム表面積(S_a)の比率(S_a/S_m)の測定
ELIONIX社製のTOPOGRAPHY SEM (ERA-8000FE型)を用いて、試料サンプルのフィルム投影面積(S_m)に対する離型面の表面積(S_a)の比率(S_a/S_m)を測定した。

【0051】次に得られた測定値は小数点以下第3位を四捨五入した。

《測定条件》

〈SAMPLING〉

NX, NY: 400, 300

SS, SE: 0→100

XP: 0.6000 [μm]

YP: 0.6000 [μm]

〈THRESHOLD [μm]〉

STEP: 64

〈ANALYSIS AREA〉

NX: 0.400

NY: 0.300

(5) 離型フィルムの剥離力(F)の評価

測定試料の離型層に両面粘着テープ(日東電工製「No. 502」)の片面を貼り付け、50mm×300mmのサイズにカットし、室温にて1時間放置後の剥離力を測定した。剥離力は、引張試験機((株)インテスコ製「インテスコモデル2001型」)を使用し、引張速度300mm/分の条件下、180°剥離を行った。

(6) 離型層の塗布量(S_i)の測定

蛍光X線測定装置((株)島津製作所製 型式「XRF-1500」)を用いてFP(Fundamental Parameter Method)法により、下記測定条件下、離型フィルムの離型層が設けられた面および離型層がない面の珪素元素量を測定し、その差をもって、離型層中の珪素元素量とした。

【0052】次に得られた珪素元素量を用いて、 $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ のユニットとしての塗布量(S_i)(g/ m^2)を算出した。

《測定条件》

分光結晶: PET(ペンタエリスリトール)

2θ : 108.88°

管電流: 95mA

管電圧: 40kV

なお、離型層に珪素元素が存在しない場合は、断面観察等の手法により、塗布量を測定する。

(7) 離型フィルムの残留接着率の評価

①残留接着力

試料フィルムのシリコン面に日東電工(製)No. 31B粘着テープを2kgゴムローラーにて1往復圧着し、100℃で1時間加熱処理する。次いで、圧着したサンプルから試料フィルムを剥がし、No. 31B粘着テープをJIS-C-2107(ステンレス板に対する粘着力、180°引き剥がし法)の方法に準じて接着力を測定し、これを残留接着力とした。

②基礎接着力

残留接着力の場合と同じテープ(No. 31B)を用いてJIS-C-2107に準じてステンレス板に粘着テープを圧着して、同様の要領にて測定を行い、この時の

(6) 開2002-42831 (P2002-42831A)

値を基礎接着力とした。これらの測定値を用いて、下記式に基づいて残留接着率を求めた。

【0053】残留接着率(%) = (残留接着力/基礎接着力) × 100

なお、測定は20 ± 2℃、65 ± 5%RHにて行った。

(8) グリーンシート剥離性評価

下記組成からなるセラミックスラリーを塗布量(乾燥後)が50 μmになるように塗布し、グリーンシートを得た。

【0054】得られたグリーンシートを剥離する際の剥離性を下記判定基準により判定を行った。

《セラミックスラリー組成》

セラミック粉体(ジルコニア粒子)	100部
結合剤(ポリビニルブチラル樹脂)	20部
可塑剤(フタル酸ジオクチル)	1部
トルエン/MEK(1:1)混合溶媒	20部

《判定基準》

○…スムーズに剥離可能(実用上問題ないレベル)

×…剥離困難(実用上問題あるレベル)

(9) グリーンシート焼成後の取り扱い性評価

上記(8)項で得られたグリーンシートを焼成後、得られたセラミックシートの取り扱い性について、下記判定基準により判定を行った。

《判定基準》

○…取り扱い性良好(実用上問題ないレベル)

×…取り扱い性不良(取り扱い時にシートに亀裂が入りやすい等、実用上問題あるレベル)

(10) 電流密度の増加率(%)評価(固体電解質としての性能評価)

上記(8)項の要領により、離型フィルムの離型面の比表面積(Sa/Sm)が1.00の離型フィルムを用いてグリーンシートを成形、ディスク状に断裁し、焼成工程を経て、厚み200 μm、直径15 mmのディスク状セラミック焼結体(以下、ディスクと略記する場合がある)を得、これをブランクとした。同様の要領にてSa/Sm値の異なる、各離型フィルムを用いてセラミックシートを経てディスクを得た。

【0055】得られたディスク両面にPtを蒸着し、Pt極/固体電解質/Pt極の構成を有する積層体を得た。得られた積層体を用いて、雑誌「燃料及燃焼」通算778号(1999 Vol. 66 No. 8 P. 569)記載の電流密度測定法を用いて、850℃、酸素分圧0.21 atmの測定条件下、ブランクに対する電流密度(mA/cm²)の増加率(%)を求めた。

【0056】実施例および比較例で用いた原料ポリエステルの製造方法は以下のとおりである。

〈ポリエステル製造〉

《離型剤組成》

・硬化型シリコン樹脂(信越化学製:KS-779H)	100部
・触媒(信越化学製:PL-8)	5部

製造例1(ポリエチレンテレフタレートA1)

テレフタル酸86部、エチレングリコール70部を反応器にとり、約250℃で4時間エステル交換反応を行った。三酸化アンチモンを0.03部およびリン酸0.01部、平均粒径3.5 μmの二酸化珪素粒子を3部加え、250℃から285℃まで徐々に昇温すると共に圧力を徐々に減じて0.5 mmHgとした。4時間後、重合反応を停止し、極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレートA1を得た。

【0057】製造例2(ポリエチレンテレフタレートA2)

製造例1において、平均粒径3.5 μmの二酸化珪素粒子を3部添加する代わりに平均粒径1.5 μmの二酸化珪素粒子を0.1部添加する以外は製造例1と同様にして製造し、極限粘度0.65のポリエチレンテレフタレートA2を得た。

〈ポリエステルフィルムの製造〉

製造例3(PETフィルムF1)

製造例1で製造したポリエチレンテレフタレートA1を180℃で4時間不活性ガス雰囲気中で乾燥し、溶融押出機により290℃で溶融し、口金から押出し静電印加密着法を用いて表面温度を40℃に設定した冷却ロール上で冷却固化して未延伸シートを得た。得られたシートを85℃で3.5倍縦方向に延伸した。

【0058】次いで、フィルムをテンターに導き、100℃で3.7倍横方向に延伸した後、230℃にて熱固定を行い、厚さ50 μmのPETフィルムF1(Rmax=4.5 μm)を得た。

【0059】製造例4(PETフィルムF2)

製造例1で製造したポリエチレンテレフタレートA1の代わりに製造例2で製造したポリエチレンテレフタレートA2を用いる以外は製造例3と同様にして、厚さ50 μmのPETフィルムF2(Rmax=0.45 μm)を得た。

【0060】製造例5(PETフィルムF3)

製造例4で得られたPETフィルムF2にサンドブラスト処理を施し、PETフィルムF3(Rmax=10.5 μm)を得た。

【0061】製造例6(PETフィルムF4)

製造例4で得られたPETフィルムF2にサンドブラスト処理を施し、PETフィルムF4(Rmax=8.1 μm)を得た。

【0062】実施例1

製造例5で得られたPETフィルムF3に下記離型剤組成からなる離型層を塗布量が0.1 g/m²(乾燥後)になるように設け、離型フィルムを得た。

(7) 開2002-42831 (P2002-42831A)

・トルエン/MEK混合溶媒(混合比率は1:1) 2000部

実施例2

実施例1において、PETフィルムF3の代わりにPETフィルムF4を用いる以外は実施例1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

【0063】実施例3

実施例1において、PETフィルムF3の代わりにPET

TフィルムF1を用いる以外は実施例1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

【0064】実施例4

実施例1において、離型剤組成を下記組成に変更し、かつ塗布量(乾燥後)を0.1(g/m²)に変更する以外は実施例1と同様にして離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・硬化型シリコン樹脂(ダウコーニングアジア製:FSXK-2560) 100部

・触媒(ダウコーニングアジア製:FSK-3031) 1部

・トルエン/MEK混合溶媒(配合比率は1:1) 2000部

比較例1

実施例1において、PETフィルムF3の代わりにPETフィルムF2を用いる以外は実施例1と同様にして製造し、離型フィルムを得た。

【0065】比較例2

製造例5で得られたPETフィルムF3を使用した。得

られたフィルムを用いてグリーンシートを成形したところ、剥離時にグリーンシートが部分的に破断した。

【0066】比較例3

製造例4で得られたPETフィルムF2に下記離型剤組成からなる離型層を塗布量(乾燥後)が6g/m²になるように設けて、離型フィルムを得た。

《離型剤組成》

・硬化型シリコン樹脂(信越化学製:KS-779H) 100部

・触媒(信越化学製:PL-8) 5部

・二酸化珪素粒子(平均粒径:10μm) 3部

・トルエン/MEK混合溶媒(混合比率は1:1) 2000部

得られたフィルムを用いてグリーンシートを成形、焼成し、セラミックシートを得た。得られたセラミックシート取り扱い時に厚みの薄い箇所に亀裂が生じ、固体電解質として使用困難であった。

【0067】上記実施例および比較例で得られた各フィルムの特性を下記表1、表2に示す。

【0068】

【表1】

	Sa/Sm (-)	Si (g/m ²)	剥離力 (mN/cm)	残留接着率 (%)
実施例1	1.11	0.1	14	92
実施例2	1.09	0.1	14	92
実施例3	1.02	0.1	14	92
実施例4	1.11	0.1	20	75
比較例1	1.00	0.1	14	92
比較例2	1.11	0	5000	-
比較例3	1.16	6	10	90

【0069】

【表2】

	グリーンシート剥離性	焼成後のシート取り扱い性	電流密度増加率(%)
実施例1	○	○	4.0
実施例2	○	○	3.2
実施例3	○	○	0.6
実施例4	○	○	3.8
比較例1	○	○	0
比較例2	×	○	-
比較例3	○	×	-

(8) 開2002-42831 (P2002-42831A)

【0070】

【発明の効果】本発明の離型フィルムを、燃料電池の固体電解質に用いるグリーンシート成形用として使用すれ

ば、燃料電池を高出力化することができ、その工業的価値は極めて高い。